

(11) Publication number: 61-182940
(43) Date of publication of application: August 15, 1986
(51) Int. Cl.: B32B 15/08
 B05D 7/14
 B05D 7/24
(21) Application number: 60-23453
(22) Date of filing: February 12, 1985
(71) Applicant: SUMITOMO METAL IND LTD
 CHISSO CORP
(72) Inventor: SHIOTA TOSHIAKI et al.
(54) Anti-corrosive metallic product

Claim (1) A metallic product having a cured film on a surface thereof formed by applying and baking an application liquid selected from a group consisting of:

- (a) an application liquid comprising a reaction product of an amino-group containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof and an aliphatic unsaturated bond-containing epoxy compound, or a partial hydrolytic product of this reaction product as an application film component;
- (b) an application liquid comprising a mixture of an aliphatic unsaturated bond-containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof with a silicic acid ester or a partial hydrolytic product thereof, or a hydrolytic product of a common part of said mixture as an application film component; and
- (c) an application liquid comprising a reaction mixture formed by mixing an amino group-containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof and an aliphatic unsaturated bond-containing epoxy compound, which have or have not been previously reacted, or a partial hydrolytic product thereof, an aliphatic unsaturated bond-containing alkoxysilane or a partial hydrolytic product thereof and a silicic acid ester or a partial hydrolytic product thereof, or a hydrolytic product of a common part of said reaction mixture as an application film component.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-182940

⑬ Int. Cl. *

B 32 D 15/08
B 05 D 7/14
7/24

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)8月15日

2121-4F

7048-4F

7048-4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 防食金属製品

⑯ 特願 昭60-23453

⑰ 出願 昭60(1985)2月12日

⑱ 発明者 塩田俊明 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑲ 発明者 西原実 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑳ 発明者 若野茂 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

㉑ 発明者 大串益人 横浜市金沢区乙舳町10番1号

㉒ 出願人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 出願人 チツソ株式会社 大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉔ 代理人 千理士 広頬章一

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

防食金属製品

2. 特許請求の範囲

(1) (a) アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

即ち脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、塗膜エスチルもしくはその部分加水分解物との混合物、または二者混合物の一部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、ならびに

(b) アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、塗膜エスチルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

反応混合物の其部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る群より選ばれる塗布液の塗布・焼付により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品。

(2) 硬化皮膜の下層として下地處理のクロメート皮膜をさらに有する特許請求の範囲第1項記載の金属製品。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面に塗装樹脂系の防食保護皮膜を形成した金属製品に関する。

(従来の技術)

従来、金属製品、たとえば、めっき鋼板の防錆處理および塗装下地処理としては、クロメート處理が一般的である。しかし、その性能は、いわゆる一時防錆程度のものでしかない。

近年、鋼板などの耐食性を向上させるための新しい防食保護皮膜が多数提案されている。たとえば、特公昭54-34406号、特開昭54-77035号、

同55-62971号、同57-105344号などに、コロイド状シリカと水溶性または水分散性の有機樹脂から成る有機・無機複合皮膜が披露されている。

しかし、上記皮膜はいずれも、有機樹脂が親水性であるため、十分な耐候性を有していないとは言いかねい。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、金属製品の防錆処理、塗装下地処理として優れた耐水性、耐候性を有する規格的な防錆保護皮膜を有する金属製品を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、特に反応性の高いアルコキシラン含有塗布液、具体的には、①アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、または四環脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと脂肪酸エチルとの混合物、のいずれかを塗膜成分とする塗布液を金属製品の表面に塗布したち、塗膜を加热硬化することにより得た硬化皮膜が、上記目的の達成を可能

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

から成る群より選ばれる塗布液の塗布・添付により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品である。

本発明の1構造によると、金属製品は、上記硬化皮膜のほかに、さらに下地層としてクロメート皮膜を有している。

(作用)

本発明において使用するアミノ基含有アルコキシランとしては、分子内に活性水素を有するアミン、すなわち一級または二級アミンの構造と、加水分解性シランの構造の両方を有するものであればよく、特に特定の化合物には制限されない。商業生産され、容易に入手できる実用的なものの代表例としては、3-アミノプロピルトリエトキシランが挙げられる。別の例として、3-(*tert*-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシランがある。

このアルコキシランは、シランカップリング

にすること、上記の①と即の両者を併用するとさらにより良い塗膜物性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

ここに、本発明は、

④アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

⑤脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、脂肪酸エチルもしくはその部分加水分解物との混合物、または該混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、ならびに

⑥アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、脂肪酸エチルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

類の使用にあたって通常行われる如く、予め部分的に加水分解したもの、すなわち一部脱水縮合によりオリゴマーの状態にした部分加水分解物を使用することもできる。

一方、このアルコキシランと反応させる脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物としては、ビニル基、ビニリデン基、アクリロキシ基、またはメタクリロキシ基のような脂肪族不飽和結合とエポキシ基とを同一分子内に有する化合物であれば、本発明の目的を達することは可能である。代表例として、グリシンルメククリレート、グリシルアクリレートなどを挙げることができる。

本発明によると、上記のアミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを予め反応させて、塗布液を構成する。この反応により、次式に示すエポキシ開環反応によって、脂肪族不飽和結合、ヒドロキシ基、アミノ基（またはイミノ基）、およびアルコキシ基といった官能基を同一分子内に含む化合物が生成する。



したがって、この反応生成物を含む塗布液を塗布後、自然硬化させると、これらの反応性に富むさまざまな官能基の高次の架橋結合によって、強度性、密着性、高硬度、耐水性、防護性等の本発明の硬化皮膜に有するすぐれた特性が発揮される。この反応生成物を一部加水分解した部分加水分解物も塗膜成分として同様に有効に機能する。

上記両成分の反応による塗布液の調製にあたっては、副反応の防止、反応初期のしろさ、粘度低下による取り扱いの易さ、経時変化に対する安定性向上などの面から、原料および目的反応物の両方を溶解することのできる有機溶媒を使用することが推奨される。アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エボキシ化合物は、反応性が非常に高いので、たとえば、適度な加温下に一方の反応成分を滴下するといった方法で確やかに反応を進行させることができる。

本発明の第2の態様によると、上記のアミノ基

からエステルの部分加水分解物が挙げられる。これらのはずれも使用できるが、代表例としてはテトラエトキシランが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと珪酸エチルとの混合物から成る塗布液は、使用に際して、塗布を容易かつ均一にするために予め確実な溶媒で希釈することが望ましいが、もちろん常用用の溶媒の存在下で両者を混合することも可能であり、何ら問題はない。また、この両成分のいずれか一方もしくは両方に部分加水分解物を使用することもでき、あるいは両成分を混合後に一部加水分解することにより共部分加水分解物としてもよい。この第2の態様の塗布液も、最初に述べた塗布液と同様に、塗膜成分に反応性に富む官能基が多数存在するために、高次の架橋結合が可能であり、同様にすぐれた硬化皮膜の性能を発揮することができる。

以上のようにして製造された2種類の塗布液、すなわち(1)アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エボキシ化合物との反応生成物

含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エボキシ化合物との反応生成物を含む塗布液から形成した硬化皮膜と同様のすぐれた塗膜性能が、脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと珪酸エチルとの混合物を含む塗布液からも得ることができる。

この第2の態様の場合に使用する脂肪族不飽和結合含有アルコキシランとしては、同一分子内に前述したような脂肪族不飽和結合と加水分解性のシラン構造を有するものであれば、特に限定されるものではないが、容易に入手できる実用的なものとしては、市販のシランカップリング剤があり、またこれらの部分加水分解物も使用可能である。その代表例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、ビニルトリメトキシランなどが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシランに混合する珪酸エチルとしては、モノアルキルトリアルコキシラン、フェニルトリアルコキシラン、およびテトラアルコキシラン、またはこ

れらエステルの部分加水分解物が挙げられる。これらのはずれも使用できるが、代表例としてはテトラエトキシランが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと珪酸エチルとの混合物から成る塗布液の両者を混合して使用することも可能であり、むしろ例と例とを混合使用することによって、塗膜の耐アルカリ性などの性能を向上させることができる。

なお、かかる例と例との2種類の塗布液の混合物を調製するにあたっては、上に述べたようにして塗布液例と例とをそれぞれ別に製造した後に混合する方法だけでなく、各種の成分添加順序を採用できる。たとえば、脂肪族不飽和結合含有アルコキシラン、珪酸エチルおよびアミノ基含有アルコキシランが存在する系に脂肪族不飽和結合含有エボキシ化合物を滴下するか、もしくは脂肪族不飽和結合含有アルコキシラン、珪酸エチルおよび脂肪族不飽和結合含有エボキシ化合物が存在する系にアミノ基含有アルコキシランを滴下する方法も採用しうる。すなわち、この4成分を含む混合物の場合には、アミノ基含有アルコキシランと不飽和エボキシ化合物とを予め反応さ

せておく必要はない、4成分の混合後に混合物を反応させても構わない。いずれの方法を採用するにしても、アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる条件および使用しうる溶媒の種類は、既に述べた通りである。

本発明において使用するアルコキシランなどの各成分は、いずれも单独でも透鏡形成能があるため、それらの使用割合は広範囲に変動させることができる。

以上のようにして調製された本発明で使用する塗布液は、いずれの場合も、塗布および加熱硬化される過程において、加水分解性のシラン部分が空気中の水分などにより加水分解および脱水縮合することにより、ボリシロキサンに変化して塗膜の構成成分となるのである。ただし、この縮合反応をより確実に生起させるためには、各加水分解性原料、すなわち、アミノ基含有アルコキシラン、脂肪族不飽和結合含有アルコキシラン、あるいは硅酸エチルの少なくとも1種を予め部分

クムなどの垂錠合せめっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板、あるいはこれらのめっきを多層にした複合めっき鋼板、さらにはアルミニウム、ステンレス、銅、黄銅などの金属製品に本発明の硬化皮膜を塗りきることができる。

金属製品への本発明による塗布液の使用は、浸漬、ロールコート、スプレー塗装などの慣用法により実施できる。塗膜の付着量は、十分な耐食性を得るには 0.1g/cm²以上とするのが好ましい。塗膜は、溶出により洗付けて、加熱硬化させる。加熱温度は一般に 150~350 °C、加熱時間は30秒~60分程度である。

高さの耐食性を求める場合には、金属製品の表面に下地としてクロメート処理を施し、その上に上記塗布液を塗布する。クロメート処理は通常の反応型もしくは塗布型クロメートを適用する。

次に、実施例により本発明を示す。実施例において、%および部は、特に指定がない限り重量部および重量%である。

実験例

加水分解して用いるか、あるいは各成分を混合後に其部分加水分解した後で塗布することが好ましい。

この部分加水分解に触媒を用いることもできる。使用しうる触媒としては、助活性への影響を考慮してアルカリ性のものが好ましいが、酸性のものも使用できる。部分加水分解あるいは部分共加水分解は、少量の水および好ましくは触媒を使用させながら適度の加温下に徐々に進行させることができる。

本発明で用いる塗布液には、さらに硬化促進触媒、脂肪族不飽和結合の重合を抑制するための重合防止剤などの添加剤を添加することもできる。また、加工性などを改良するために、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ケラタン樹脂などの有機樹脂、防錆顔料、無機充填材、高着色などを添加することもできる。

本発明は、防食被覆が施される各種の金属製品に適用できる。たとえば、亜鉛めっき鋼板、あるいは亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル、亜鉛-アルミニ

塗布液A

イソブロピルアルコール (IPA と略称) 80部に 3-アミノプロピルトリエトキシラン (APS-E と略称) 10部を溶解し、得られた溶液にダリジカルメタクリレート (GMA と略称) 10部を 80 °C で 3 時間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で 1 時間熟成を行い、塗布液 A を得た。

塗布液B

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン (MPS-H と略称) 15部、テトラエトキシラン (TES-26 と略称) 5 部、および IPA 40部を混合し、この混合物に 29% アンモニア水 0.05 部、水 5 部および IPA 35部からなる混合液を 60 °C で 3 時間かけて滴下し、さらに同温度で 3 時間熟成を行い、塗布液 B を得た。

塗布液C

IPA 95 部、水 1 部、MPS-H 3 部、GMA 10 部、およびエチルシリケートの部分加水分解物 (TES-4 0 と略称) 1 部を混合し、これに APS-E 10 部を 60 °C で 5 時間かけて滴下し、同温度で 3 時間熟成し

て、塗布液Cを得た。

塗布液A

3-(n-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシラン(AAS-Mと略称)7部をIPA 80部に溶解し、この溶液にGMA 13部を80℃で3時間かけて滴下して反応させ、さらに同温度で1時間熟成して、アミノシリラン化合物を得た。これと比較に、ビニルトリメトキシラン(VTS-Mと略称)3部、ES-40 3部およびIPA 10部を混合し、この混合物に、水1部、0.05M HCl溶液1部およびIPA 5部からなる混合液を60℃で3時間かけて滴下し、さらに同温度で2時間反応させて熟成を行った。この液と、上で得たアミノシリラン化合物を混合して、塗布液Dを得た。

以上の塗布液A～Dの組成を次の第1表にまとめて示す(カッコ内の数字は重量部)。

塗布液	A	B	C	D
アミノシリラン	MPS-E (10)	MPS-E (10)	AAS-M (7)	
ビニルエボキシ	GMA (10)	GMA (10)	GMA (10)	
ビニルシリラン		MOPS-M (15)	MOPS-M (3)	VTS-M (3)
珪酸エステル		ES-28 (5)	ES-40 (13)	ES-40 (3)
溶媒	IPA (80)	IPA、水 (75,5)	IPA (95)	IPA (55)

次に、厚さ0.8 mmの塩化ビニル板を用い、塗船—ニッケル合金電気めっき鋼板(めっき付着量はいずれも片面20 g/m²)、ならびに同じ厚さのアルミニウム板を脱脂した後、前記塗布液を乾燥皮膜重量が1 g/m²になるように浸漬塗布し、250℃のオーブン内で10分間焼付け、皮膜を硬化させた。

クロメート処理を施す場合には、上記塗布液を塗布する前に、クロメート処理液(開閉ペイント製、アコメットC)を、クロム付着量が約100 mg/m²になるよう塗布し、150℃のオーブンで10分間焼付けた。

分間の焼付を行って、クロメート皮膜を形成した。

得られた各試験片を耐食性試験(塩水噴霧試験)および耐アルカリ性試験に付して、本発明により形成した硬化皮膜の性能を調べた。塩水噴霧試験は、100時間、さらには場合により400時間行った。耐アルカリ性試験は、pH 13のNaOH水溶液に試験片を60℃で3分間浸漬して評価した。

比較のために、同条件でクロメート皮膜のみを形成したもの、およびエチルシリケート(ES-40)の硬化皮膜を形成した試験片についても同様に試験した。

結果を次の第2表に示す。第2表から明らかなように、本発明に係る試験片は、耐食性および耐アルカリ性のいずれもが非常に良好であった。

第2表

試験例	母材	下地処理	塗布液	塗布時間(分)		耐食性試験の耐アルカリ性
				100時間	400時間	
実験例1	Znめっき鋼板	—	A	白膜 5%	—	中
* 2	*	—	B	+ 10%	—	良
* 3	*	—	C	+ 5%	—	良
* 4	*	—	D	+ 10%	—	良
* 5	*	クロメート	B	+ 0%	白膜 5%	良
* 6	Zn—Cuめっき鋼板	—	B	+ 0%	—	良
* 7	*	—	C	+ 0%	—	良
* 8	アルミニウム板	—	B	+ 0%	白膜 10%	良
比較例1	Znめっき鋼板	クロメート	—	白膜 100%	—	—
* 2	*	—	エチルシリケート	+ 70%	—	劣

*耐アルカリ性： 良：皮膜剥離なし、 中：皮膜一部剥離、 劣：皮膜かなり剥離

(発明の効果)

本発明にかかる硬化皮膜を有する金属製品は、そのままで良好な耐食性を示すので、一般の防食塗装製品として有用である。また、この硬化皮膜は電着塗装その他の塗装膜との密着性がよいので、塗装下地、特に電着塗装の下地としても好適である。塗装の場合には、アルカリ脂肪酸処理されてから塗装されることが多いが、本発明により形成される硬化被膜は既アルカリ性も非常に優れているので、アルカリ脂肪酸に被膜が損傷しにくいという利点もある。さらに、硬化皮膜と金属製品との密着性が特にすぐれていて、加工を受けても皮膜損傷が起こりにくく、十分な性能を発揮するほか、耐汚染性などの耐汚染性にも優れている。

出願人 住友金属工業株式会社

チッソ株式会社

代理人弁理士 広瀬 韶一

第1頁の読み

①発明者 石田 英明 横浜市港南区大久保2丁目30番7号

②発明者 大塙 博 横浜市港南区野庭町670番地